بررسی پارامترهای مؤثر بر انتقال منگنز به محلول الکترولیت مس ★

الیاس کریمی(۱) محمود اسکندری نسب(۲)

چکیده

مشــکلات منگنز در مدار اســتخراج حلالی – الکترووینینگ وقتی به وجود می‌آید که منگنز از مرحلهٔ اســتخراج حلالی به مرحلهٔ الکترووینینگ راه پیدا کند. در مرحلهٔ الکترووینینگ به دلیل مهیا بودن شرایط اکسیداسیون، منگنز به ظرفیت ۷ بار مثبت اکسید می‌شود و با افزایش Eh محلول، علاوه بر ایجاد شرایط خورندگی در سلول الکترووینینگ، در تماس با فاز آلی سبب تخریب فاز آلی شده که درنتیجه باعث تشکیل کراد در ستلرها می‌شود. راه‌های موجود در انتقال این ناخالصی به مرحلهٔ الکترووینینگ شامل انتقال شیمیایی با تشکیل کمپلکس و یا انتقال فیزیکی از طریق ماندگی فازی آبی در آلی باردار است. در این پژوهش، میزان انتقال منگنز توسط این دو روش، مطالعه شده است. درنتیجه این مطالعات مشخص شد که میزان انتقال منگنز از طریق شیمیایی بسیار ناچیز و به مقدار ۰/۰۶۵ میلی‌گرم بر لیتر بوده و در مقابل انتقال منگنز از طریق ماندگی فازی آبی در آلی حدود ٤ برابر بیشتر و به میزان ۰/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر بود. علاوه بر دو راه انتقال منگنز ذکر شده، مشخص شد که کراد نیز در انتقال منگنز نقش داشته است. مقدار انتقال منگنز از طریق کراد به مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده اســت. طبق این نتایج ســهم کراد در انتقال منگنز بیش‌تر بوده اســت که کاهش کراد در ســیســتم، باعث جلوگیری از اثرات منگنز در مدار خواهد شد.

واژه‌های کلّیدی ماندگی فازی، کراد، منگنز، استخراج حلالی، انتقال شیمیایی.

Investigation of the Important Parameters of Manganese Transfer to Sarcheshmeh Copper Electrolyte

E. Karimi M. Eskandari Nasab

Abstract

Manganese problems in the Solvent extraction-Electrowinning Circuit occur when manganese from the solvent extraction stage into the electrowinning stage can be found. In the electrowinning stage, due to the availability of oxidation conditions, oxidation of manganese is oxidized to 7 valences positive capacity. By increasing the soluble Eh, in addition to causing corrosion conditions in the electrowinning cell, contact with the organic phase leads to the destruction of the organic phase, which results in the formation of a crud in the settlers. The ways in which this impurity moves to the electrowinning stage involves chemical transfer by forming a complex or physical transfer through aqueous entrainment. In this study, the manganese transfer rate was studied by these two methods. As a result of these studies, it was found that the amount of manganese transfer through the chemical is very small and is 0.065 mg /l, and compared with the transfer of manganese through aqueous entrainment, it is about 4 times higher and 0.28 mg/l. In addition to the two routes of manganese transmission, it was found that crud also played a role in the transfer of manganese. The amount of manganese transfer through crud was 20 mg/l. According to these results, crud contribution to the manganese transfer has been greater, which reduces the crud in the system, preventing the effects of manganese in the circuit.

Keywords Entrainment, Crud, Manganese, Solvent Extraction, Chemical transfer.

★ نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٦/٤/۲۰ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٦/۷/٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرند، زرند، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار فرآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرند، زرند، ایران. **Email**:eskandari@zarand.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v31i1.65860

مقدّمه

منگنز به‌عنوان یک ناخالصی مهم در فرآیند هیدرومتالورژی مس شمرده می‌شود. این یون به‌عنوان یک عامل اکسنده، هم در مرحلهٔ الکترووینینگ باعث تسریع در خوردگی آندها و کاهش کیفیت مس کاتدی نهایی می‌شود و هم در مرحلهٔ استخراج حلالی، باعث تخریب فاز آلی و درنتیجه کاهش ظرفیت بارگیری مس و افزایش زمان جدایش فازها می‌شود [1]. این شرایط وقتی اتّفاق می‌افتد که منگنز به مرحلهٔ الکترووینینگ راه پیدا کند و با فراهم بودن شرایط اکسیداسیون و احیاء در این مرحلهٔ، به ظرفیت ۷ بار مثبت اکسید شود.

به‌طورکلّی، تخلیص مس به روش هیدرومتالورژی، طی سه مرحلهٔ لیچینگ، استخراج حلالی و الکترووینینگ انجام می‌شود [2]. در عملیاتی که غلظت مس در خاک مورد نظر، کم باشد نیاز به مرحلهٔ تخلیص SX است که مس را به‌طور انتخابی از محلول لیچینگ باردار به فاز آلی و سپس از فاز آلی به فاز آبی که همان محلول الکترولیت (Strong electrolyte) است، منتقل کند[3]. از طرفی دیگر، اگر غلظت مس در محلول خاک مورد نظر زیاد باشد، نیازی به مرحلهٔ SX نیست و پس از لیچ شدن خاک در تانک، محلول PLS مستقیماً به مرحلهٔ الکترووینینگ منتقل می‌شود [4]. بنابراین در عملیاتی که مرحلهٔ SX وجود دارد، هدف در حفظ منگنز در همین مرحله و عدم انتقال به مرحلهٔ الکترووینینگ است [5].

در مجتمع مس سرچشمه، اگرچه در مرحلهٔ SX، مس به‌طور انتخابی از فاز آبی به فاز آلی منتقل می‌شود، ولی در مرحلهٔ لیچینگ معمولاً اکثر عناصر ازجمله آهن، منگنز، آلومینیوم، منیزیم و غیره، همراه با یون مس از خاک فروشویی می‌شوند که هرکدام از این ناخالصی‌ها بر مراحل بعدی تولید مس اثر می‌گذارند. به‌طور مثال، ناخالصی‌های یونی مثل نیترات (NO_3^-) و کلر (Cl^-) که البتّه منبع ورود کلر به مدار معمولاً از آب ورودی است و نه از کانی‌ها [6]، با ورود به مرحلهٔ الکترووینینگ باعث افزایش خوردگی آندها می‌شوند [7]، سیلیس(SiO_2) که به‌عنوان منبع اصلی تشکیل کراد در ستلرها شناخته می‌شود، ناخالصی است که عملیات استخراج حلالی را تحت شعاع قرار می‌دهد [8]. به دلیل این‌که استخراج‌کنندهٔ مورد استفاده در استخراج مس، یک استخراج کنندهٔ کاتیونی است، بنابراین با ناخالصی‌های آنیونی کمپلکس تشکیل نمی‌دهد و انتقال آن‌ها به مرحلهٔ بعدی از طریق فیزیکی است. در بین ناخالصی‌های موجود در محلول PLS، به‌جز آهن که از طریق تشکیل کمپلکس با فاز آلی، وارد مرحلهٔ الکترووینینگ می‌شود، مابقی ناخالصی‌ها حتّی دیگر کاتیون‌ها نیز از طریق فیزیکی منتقل می‌شوند [9].

انتقال فیزیکی ناخالصی‌ها در مرحلهٔ استخراج حلالی، به دو طریق ماندگی فازی آبی (Aqueous Entrainment) و کراد است. ماندگی فازی هنگامی اتّفاق می‌افتد که زمان جدایش فازها از زمان‌ماند فاز آبی و آلی داخل ستلرها بیش‌تر باشد. در این صورت، قطراتی از فاز مخالف در فاز دیگر باقی می‌ماند که خود باعث انتقال ناخالصی به مراحل بعدی می‌شود. از آن‌جایی که تشکیل کمپلکس در این نوع انتقال دخیل نیست، بنابراین یک انتقال فیزیکی تلقی می‌شود [10]. پارامترهای زیادی مانند ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی دو فاز مثل ویسکوزیته، کشش سطحی، حضور ذرّات جامد و کلوییدها بر ماندگی فازی تأثیر می‌گذارند [11]. در خصوص ویسکوزیته محلول PLS باید گفت که علاوه بر دما، حضور ناخالصی‌های آلومینیوم و منیزیم نیز در تغییر آن مؤثر است. افزایش ویسکوزیته باعث افزایش ماندگی فازی آبی شده که نتیجهٔ آن انتقال بیش‌تر ناخالصی‌ها به محلول الکترولیت است [12].

میزان غلظت مجاز منگنز در محلول الکترولیت، وابسته به میزان غلظت آهن در آن است. طبق واکنش(۱) با وجود یون آهن در محلول، منگنز به ظرفیت ۲ بار مثبت که برای استخراج حلالی بی‌خطر است، تبدیل می‌شود [5]:

$$Mn^{7+} + 5\,Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} \qquad (۱)$$

طبق استوکیومتری واکنش ، وجود نسبت ۵ به ۱ برای آهن فرو به منگنز، باعث حفظ منگنز به شکل Mn^{2+} می‌شود.

هنگامی‌که این نسبت برای Fe / Mn به کار برده می‌شود، نسبت باید در حدود ۸ تا ۱۰ حفظ شود. چون بخشی از آهن کل در محلول را آهن فریک تشکیل می‌دهد [1]. بنابراین، با فرض غلظت مجاز ۲ گرم بر لیتر آهن در محلول الکترولیت، مقدار غلظت مجاز منگنز ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

به‌طورکلّی، یون‌ها به دو طریق شیمیایی و فیزیکی می‌توانند به فاز آلی منتقل شوند. با توجّه به انتخابی بودن استخراج‌کننده‌ها در استخراج حلالی، انتقال ناخالصی‌های کاتیونی و آنیونی از طریق تشکیل کمپلکس، اتّفاق نمی‌افتد. بااین‌حال، در بین ناخالصی‌های موجود در استخراج حلالی مس، آهن بیشترین رقابت را با مس برای تشکیل کمپلکس با استخراج‌کننده دارد [9]. ماندگی‌فازی آبی، دیگر پارامتر مؤثر در انتقال یون‌ها به محلول الکترولیت است که با تغییر پیوستگی فازها در داخل میکسر از آلی پیوسته به آبی پیوسته، کاهش می‌یابد [13].

در این پژوهش علاوه بر اندازه‌گیری مکانیزم و میزان انتقال منگنز به محلول الکترولیت مجتمع مس سرچشمه، هم ازنظر فیزیکی و هم شیمیایی، به بررسی نقش کراد در انتقال این یون پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

میزان انتقال شیمیایی یون‌ها در آزمایش‌های ناپیوسته قابل‌اندازه‌گیری است. فاز آلی مورد استفاده مشابه فاز آلی کارخانه استخراج حلالی مجتمع مس سرچشمه که از ۷٪ استخراج‌کننده با ترکیب سالیسیل آلدوکسیم و نام تجاری Mextral 5640H و رقیق‌کننده‌های کروزن، ریسول ۸٤۱۱ و ریسول ۸٤۰۱ به ترتیب با ٤۰٪، ۲۰٪ و ٤۰٪ تشکیل شده بود، تهیه شد. رقیق‌کننده‌های صنعتی، برش‌هایی از نفت خام هستند که بر اساس ترکیبات اشباع‌نشده (آروماتیک‌ها) شناخته می‌شوند. مشخصات فاز آلی در جدول (۱) ارائه شده است. از محلول PLS واقعی مجتمع مس سرچشمه به‌عنوان فاز آبی استفاده شد. مشخصات محلول آبی در جدول (۲) آمده است.

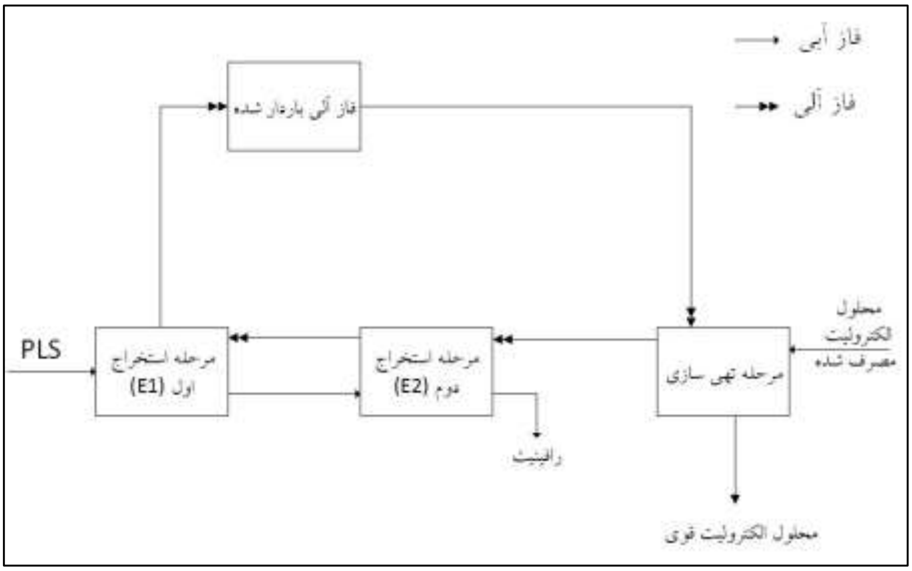
زمان تماس فازها داخل میکسرهای مجتمع مس سرچشمه ۳–۲ دقیقه و نسبت فازی آلی به آبی در مقدار بهینه ۱:۱ قرار دارد [١٤]؛ بنابراین شرایط آزمایش برای شبیه‌سازی با مدار لیچینگ مجتمع مس سرچشمه انتخاب شد. در ابتدا 400 میلی‌لیتر از محلول آلی تازه با 400 میلی‌لیتر از محلول PLS صنعتی به مدّت زمان ۲ دقیقه با سرعت همزن ۷۰۰ دور بر دقیقه در تماس قرار گرفت (به دلیل استفاده از ظرف میکسر با قاعده بزرگ، جهت اختلاط بهتر فازها دور همزن به‌صورت تجربی روی ۷۰۰ دور بر دقیقه تنظیم و ظرف میکسر با دو بافل تجهیز شد). پس از ۱۵ دقیقه زمان برای جدایش فازها داخل دکانتور، فاز آبی جدا شده پس از آنالیز دور ریخته شد و فاز آلی باردار یک‌بار دیگر با 400 میلی‌لیتر از محلول PLS صنعتی در تماس قرار گرفت. سپس به فاز آلی ٢٤ ساعت زمان داده شد تا قطرات فاز آبی از فاز آلی جدا شوند. این کار به‌منظور اطمینان از عدم انتقال یون‌ها از طریق ماندگی فازی آبی به فاز آلی باردار انجام شد.

جدول (۱) مشخصات فاز آلی مورد استفاده در آزمایش‌های پیوسته و ناپیوسته [١٤]

نام ماده	ترکیب شیمیایی	نام شرکت سازنده	درصد خلوص
استخراج کننده	$C_{16}H_{25}NO_2$,$C_{16}H_{30}NO_4$	هالوچم چین (hallochem)	۳۰٪ و مابقی اصلاح کننده
رقیق‌کننده (کروزن)	$C_{23}H_{30}N_2O_5$	نفت رفسنجان	١٦٪ محتوای آروماتیک
رقیق‌کننده (ریسول ۸٤۰۱)	$C_{20}H_{30}O_3$	سالار شیمی کرج	۲۵٪ محتوای آروماتیک
رقیق‌کننده (ریسول ۸٤۱۱)	$C_8H_{24}B_{10}$	سالار شیمی کرج	۵۲٪ محتوای آروماتیک

جدول (۲) غلظت عناصر تشکیل‌دهنده محلول لیچینگ برای آزمایش ناپیوسته

محلول	غلظت عناصر (g/l)					
	Cu	Fe (total)	Fe^{+2}	Al	Mg	Mn
لیچینگ	۱/۳۳۵	۱۱/٤۳	۱۰/۲۳	۱۱/۲	۷/۱	۲/٤



شکل (۱) فلوشیت آزمایش پیوسته مدار استخراج حلالی

پس‌ازآن فاز آلی باردار یک‌بار در تماس با 200 میلی‌لیتر محلول ۲ مولار اسیدسولفوریک به‌منظور تهی‌سازی آن قرار داده شد (شرایط آزمایش مرحلهٔ تهی‌سازی و استخراج مشابه هم بود).

به‌منظور افزایش غلظت یون‌ها و آنالیز راحت‌تر آن در محلول آبی حاصل از مرحلهٔ تهی‌سازی، یک‌بار دیگر دو مرحلهٔ استخراج و یک مرحله تهی‌سازی با محلول PLS و فاز آلی تازه انجام شد. درنهایت غلظت یون‌ها در فاز آبی حاصل از مراحل تهی‌سازی با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Varian 220 ساخت کشور استرالیا اندازه‌گیری شد.

میزان انتقال ناخالصی‌ها به‌طور فیزیکی متأثر از حجم ظرف و دبی ورودی به آن است؛ بنابراین برای شبیه‌سازی هرچه بیش‌تر شرایط انتقال یون‌ها به فاز آلی، از آزمایش‌های پیوسته با سیستم پایلوت Krebs استفاده شد. فلوشیت طرح آزمایش پیوسته مدار استخراج حلالی در شکل (۱) نشان داده شده است. محلول آبی مورد استفاده در این آزمایش‌ها از محلول PLS مجتمع مس سرچشمه و فاز آلی نیز از فاز آلی تهی‌سازی شده کارخانه SX مجتمع مس سرچشمه با درصد استخراج‌کننده ۷٪ بود.

برای بررسی تأثیر ناخالصی‌های موجود در محلول الکترولیت مصرف شده (فاز آبی مرحلهٔ تهی‌سازی از محلول خروجی مرحلهٔ الکترووینینگ تأمین می‌شود که به آن محلول الکترولیت مصرف‌شده یا اسپنت الکترولیت گفته می‌شود) بر فاز آلی، دو آزمایش با شرایط یکسان و محلول الکترولیت مصرف‌شده متفاوت انجام شد. آزمایش پیوسته اوّل با استفاده از محلول الکترولیت مصرف‌شده ساختگی شامل آب مقطر و اسیدسولفوریک، با غلظت ۱۸۰ گرم بر لیتر اسیدسولفوریک ۹۳٪ خلوص و به مدّت ۲٤ ساعت انجام شد و آزمایش پیوسته دوم با استفاده از محلول الکترولیت مصرف‌شده کارخانه SX مجتمع مس سرچشمه و به مدّت ۸ ساعت انجام

شد.

پارامتر مهم و شناخته‌شده در انتقال فیزیکی یون‌ها از مرحلهٔ استخراج حلالی به مرحلهٔ الکترووینینگ، ماندگی فازی آبی در آلی باردار است [15]. پیوستگی فازی داخل میکسرها بر مقدار ماندگی فازی تأثیرگذارند. طبق تعریف در مقیاس پایلوت و صنعتی، پیوستگی آلی داخل میکسر یا همان آلی پیوسته وقتی اتّفاق می‌افتد که فاز غالب در میکسر آلی باشد و برای آبی پیوسته نیز باید فاز غالب در میکسر، فاز آبی باشد [13]. هنگامی‌که در میکسر مرحلهٔ E1 (استخراج مرحلهٔ اوّل) از حالت آلی پیوسته استفاده شود، ماندگی‌فازی آبی در آلی نسبت به زمانی که مرحلهٔ E1 در حالت آبی پیوسته کار کند، حداقل دو برابر بیش‌تر است [16]. بنابراین برای کاهش ماندگی‌فازی آبی در آلی، مرحلهٔ E1 در حالت آبی پیوسته و دو مرحلهٔ دیگر در حالت آلی پیوسته قرار داده شد.

نتایج و بحث‌ها

انتقال شیمیایی از طریق تشکیل کمپلکس

طبق گفته هنکل (Henkel) از میان کاتیون‌های موجود در فاز آبی، یون آهن فریک بیش‌ترین احتمال انتقال از طریق تشکیل کمپلکس با استخراج‌کنندهٔ Lix 984N را دارد که اثرات سوء آن بر مدار مشخص است [17] . بنابراین در بررسی انجام شده در مقیاس ناپیوسته، میزان انتقال منگنز نیز علاوه بر آهن از فاز آبی به فاز آلی توسط تشکیل کمپلکس با استخراج‌کنندهٔ Mextral 5640H مشخص شد که در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول (۳) مشخصات محلول الکترولیت قوی پس از تهی سازی در آزمایش‌های ناپیوسته

نام یون	[Cu]	[Fe]	[Mn]
غلظت یون (g/l)	٤/٧٨	۰/۰۸۷۵	۰/۰۰۰۰٦٥
نسبت انتقال مس به هر یون	۱	۵۷	۷۳۵٤۰

با توجّه به غلظت‌های به‌دست‌آمده، غلظت مس منتقل‌شده نسبت به غلظت آهن منتقل‌شده به محلول الکترولیت قوی برابر ۵۷ است که این عدد در اطلاعات شیمیایی هر استخراج‌کننده تحت نام انتخابیت بین مس و آهن مشخص شده است و این مقدار در مقیاس صنعتی به حدود ۲۰۰۰ می‌رسد [9]. هدف از آوردن این مقادیر در اینجا، مقایسه بین انتقال آهن از طریق شیمیایی نسبت به منگنز است که حدود ۱۰۰۰ برابر می‌باشد. بنابراین در مقیاس صنعتی نیز میزان انتقال مس به منگنز به‌مراتب بیش‌تر از ۲۰۰۰۰ برابر است و این یعنی این‌که انتقال مقدار منگنز از طریق تشکیل کمپلکس با فاز آلی و انتقال به محلول الکترولیت بسیار ناچیز و قابل‌چشم‌پوشی است [5]. مقدار کم‌تر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست‌آمده در غلظت منگنز نیز تأییدی بر این نتیجه است.

انتقال فیزیکی یون‌ها

در آزمایش اوّل در مقیاس پیوسته که از محلول الکترولیت مصرف‌شده ساختگی استفاده و به مدّت ٢٤ ساعت انجام شد، نتایج بسیار متفاوت از آزمایش پیوسته دوم بود که با محلول مصرف‌شده کارخانه SX و به مدّت ۸ ساعت انجام شد. شکل (۲)، محلول ستلر مرحلهٔ تهی‌سازی آزمایش پیوسته اوّل است. با توجّه به شکل مشخص است که کراد تشکیل نشده است. دلیل آن را می‌توان به استفاده از محلول الکترولیت مصرف‌شده ساختگی و یا استفاده از فاز آبی پیوسته در مرحلهٔ E1 دانست. عدم وجود ناخالصی‌ها در فاز آبی مرحلهٔ تهی‌سازی باعث شده که فاز آلی این مرحله دچار تخریب نشود و سالم بماند، درنتیجه هیچ‌گونه لایهٔ سومی تحت عنوان کراد در بین فاز آبی و آلی در ستلرها مشاهده نشد. تغییر دیگری که نسبت به مدار لیچینگ مجتمع مس سرچشمه انجام شد، استفاده از فاز آبی پیوسته در مرحلهٔ E1 بود که باعث کاهش ماندگی فازی آبی در آلی باردار و انتقال کم‌تر ناخالصی‌ها به مرحلهٔ تهی‌سازی شد.

برای بررسی کارایی اجرای فاز آبی پیوسته در E1 و کل مدار، از تمامی محلول‌های خروجی از مدار نمونه‌گیری شد که نتایج آنالیز آن‌ها در جدول (٤) ارائه شده است.



شکل (۲) فاز آبی و فاز آلی داخل ستلر مرحلهٔ تهی‌سازی پس از آزمایش پیوسته اوّل

جدول (٤) غلظت یون‌های محلول‌های آزمایش پیوسته اوّل (گرم بر لیتر)

	Cu	Fe	Mn
محلول PLS	۱/۷۸۵	۱۲/۵۱	۲/۷۳
محلول خروجی E1	۱/۲۳	۱۲/٤۲	۲/٦٤
محلول خروجی E2	۰/۵۷	۱۲/۰۹	۲/٤۸
محلول الکترولیت قوی	۲/۳٤	۰/۰۲۵	۰/۰۰۰۲۸
نسبت انتقال مس به هر یون	۱	۹٤	۸۳٦۰

با مقایسه نتایج حاصل از آزمایش پیوسته اوّل، همان‌طور که انتظار می‌رفت غلظت مس در محلول خروجی مرحلهٔ E1 کم‌تر از غلظت مس در محلول خروجی مرحلهٔ E2 بود. چون مرحلهٔ E1 به دلیل وجود فاز آلی باردار در آن و کاهش ماندگی فازی آبی در آلی باردار، در حالت فاز آبی پیوسته قرار داده شده بود. این موضوع از فرمول بازیابی فلز(۲) نیز قابل استنتاج است [۱۸]:

$$R = \frac{D}{D + \frac{A}{O}} \qquad (۲)$$

که در رابطه(۲)R، D، A و O به ترتیب معادل بازیابی فلز، ضریب توزیع، حجم فاز آبی و حجم فاز آلی است. طبق رابطه (۲) با افزایش حجم فاز آبی، حاصل کسر کوچک‌شده و درنتیجه بازیابی فلز نیز کاهش می‌یابد.

راندمان مدار طبق رابطه(۳)، ٦۸٪ بود [۱٤] و نسبت انتقال مس به آهن و منگنز به ترتیب برابر ۹٤ و ۸۳٦۰ بود:

$$[(Cu_{PLS} - Cu_{Raff}) / Cu_{PLS}] * 100 \qquad (۳)$$

غلظت منگنز در محلول الکترولیت ppm ۰/۲۸ بود که ۰/۰۱ ٪ از مقدار اوّلیه منگنز در محلول PLS (۲/۷۳ گرم بر لیتر) است و با توجّه به ناچیز بودن انتقال منگنز از طریق تشکیل کمپلکس، این مقدار منگنز منتقل‌شده به محلول الکترولیت از طریق ماندگی فازی فاز آبی در فاز آلی است؛ اما نکته‌ای که در محلول الکترولیت قوی مشاهده می‌شود، حضور ۹۰ برابری آهن نسبت به منگنز است که این مؤید اکسید نشدن منگنز به مقادیر بالاتر و بالا رفتن Eh محلول است.

برای تعیین انتقال فیزیکی ناخالصی‌ها، مقادیر ماندگی فازی در مراحل مختلف اندازه‌گیری شد که در جدول (۵) آورده شده است.

مقدار ۷۵ میلی‌لیتر بر مترمکعب ماندگی فازی آبی در فاز آلی باردار، بدون وجود واسطه‌های ادغام در ستلر (Picket Fence) است که در مقیاس کوچک استفاده از آن مقدور نیست [19] ولی این مقدار در مقیاس بزرگ‌تر می‌تواند در همین حدود و یا حتّی کم‌تر نیز باشد.

جدول (۵) ماندگی فازی در مراحل مختلف پس از آزمایش پیوسته اوّل

محل نمونه‌گیری	ماندگی فازی (ppm)
خروجی E1 (فاز آلی در فاز آبی)	۱۳٦
رافینیت (فاز آلی در فاز آبی)	٦۸
فاز آلی باردار (فاز آبی در فاز آلی)	۷۵
محلول الکترولیت (فاز آلی در فاز آبی)	Trace

نقش کراد در انتقال منگنز

فاز آبی مرحلهٔ تهی‌سازی از محلول الکترولیت مصرف‌شده مرحلهٔ الکترووینینگ تأمین می‌شود. این محلول به دلیل اسیدیته زیادی که دارد باعث انتقال مس و دیگر یون‌های احتمالی موجود در فاز آلی به فاز آبی می‌شود. ولی با توجّه

به اینکه مقداری ناخالصی همچون منگنز و آهن در محلول الکترولیت مصرف‌شده خارج‌شده از مرحلهٔ الکترووینینگ وجود دارد و اینکه در مرحلهٔ الکترووینینگ، یون‌ها بر روی آند به ظرفیت‌های بالاتر اکسید می‌شوند که دراین‌بین یون منگنز با اکسید شدن به ظرفیت‌های بالا به ماده‌ای اکسنده تبدیل و باعث افزایش پتانسیل اکسیداسیون و احیاء محلول می‌شود، تماس محلول الکترولیت مصرف‌شده با فاز آلی باردار در مرحلهٔ تهی‌سازی، باعث اکسید شدن فاز آلی و درنتیجه تخریب آن می‌شود [۲۰] که این خود عاملی در تشکیل کراد در مرحلهٔ تهی‌سازی است. شکل (۳) ستلر مرحلهٔ تهی‌سازی آزمایش پیوسته دوم با محلول الکترولیت مصرف‌شده کارخانه را نشان می‌دهد که به دلیل اکسید شدن فاز آلی توسط منگنز ظرفیت بالا، تخریب‌شده و تشکیل کراد داده است. رنگ کراد تشکیل‌شده در این مرحله، رنگ سبز با لایه‌های تیره‌رنگ است که این کراد مانع انتقال مس از فاز آلی به فاز آبی شده و باعث کاهش بازیابی مس در مرحلهٔ استخراج حلالی می‌شود [21]. این نتیجه توسط بدنارسکی و سودرسترم[22] نیز حاصل شده است.



شکل (۳) کراد تشکیل‌شده در مرحلهٔ تهی‌سازی در حین آزمایش با محلول مصرف‌شده کارخانه

مقدار ORP محلول الکترولیت قوی پس از گذشت سه ساعت و نیم از شروع آزمایش اندازه‌گیری شده که مقدار آن ۵۵۰ میلی‌ولت بود. کراد تشکیل‌شده در مرحلهٔ تهی‌سازی ناشی از تخریب فاز آلی توسط ناخالصی‌های موجود در محلول مصرف‌شده بود. از میان ناخالصی‌ها، منگنز به‌عنوان ماده‌ای اکسنده، توانایی بیش‌تر و محتمل‌تری در تخریب فاز آلی را دارد.

هنگامی‌که کراد در مرحلهٔ تهی‌سازی تشکیل شد، به‌طور مشابه در واحد E1 نیز تشکیل کراد اتّفاق افتاد. کراد تشکیل‌شده در مرحلهٔ E1 عامل انتقال ناخالصی‌ها به مرحلهٔ تهی‌سازی است. چون ناخالصی‌ها در کراد تشکیل‌شده به دام می‌افتند، این کراد با انتقال به مرحلهٔ تهی‌سازی باعث انتقال ناخالصی‌ها به این مرحله نیز می‌شود.

طبق نتایج آزمایش پیوسته دوم میزان ۰/۰۲ گرم بر لیتر منگنز توسط کراد به محلول الکترولیت قوی منتقل شد که در حالت عدم تشکیل کراد در آزمایش پیوسته اوّل این مقدار ۰/۰۰۰۲۸ گرم بر لیتر بود؛ بنابراین با توجّه به نتایج به‌دست‌آمده در جدول (٦)، غلظت منگنز در محلول الکترولیت قوی به مقدار ۰/۰۲ گرم بر لیتر افزایش‌یافته (اختلاف غلظت منگنز محلول الکترولیت مصرف‌شده با غلظت منگنز محلول الکترولیت قوی) که با تقسیم بر مقدار غلظت اوّلیه آن در محلول PLS، مقدار ۰/۸ ٪ از آن توسط کراد و ماندگی‌فازی به محلول الکترولیت منتقل‌شده است. طبق نتیجه به‌دست‌آمده از آزمایش پیوسته اوّل، مقدار ۰/۰۱٪ از منگنز از طریق ماندگی فازی آبی در آلی باردار به محلول الکترولیت قوی منتقل‌شده که با توجّه به افزایش دو برابری ماندگی فازی آبی در آلی باردار در آزمایش پیوسته دوم نسبت به آزمایش پیوسته اوّل، می‌توان فرض کرد که مقدار ۰/۰۲٪ از منگنز منتقل‌شده به محلول الکترولیت قوی در آزمایش پیوسته دوم از طریق ماندگی فازی آبی در آلی باردار بوده (این فرض به دلیل یکسان بودن شرایط دو آزمایش پیوسته برقرار است) و ۰/۷۸٪ باقی‌مانده آن توسط کراد منتقل‌شده است.

مقدار غلظت عناصر مس، آهن و منگنز در محلول‌های PLS، رافینیت، محلول الکترولیت مصرف‌شده و محلول

الکترولیت قوی آزمایش پیوسته دوم در جدول (٦) ارائه شده است.

جدول (٦) غلظت یون‌ها بعد از آزمایش پیوسته دوم با محلول مصرف‌شده کارخانه (گرم بر لیتر)

نام محلول	Cu	Fe	Mn
PLS	۱/۸٦	۱۲/۱۱	۲/۵
رافینیت	۱/۱۱	۱۲/۰۲	۲/٤۳
محلول مصرف‌شده	۳۳/۵۳	۲/٦	۰/٤۹
محلول الکترولیت قوی	۳٤/۸۵	۲/۷۸	۰/۵۱

مقدار ماندگی‌فازی در مراحل مختلف همچون آزمایش قبلی اندازه‌گیری شد که در جدول (۷) ارائه شده است.

جدول (۷) مقادیر ماندگی فازی پس از آزمایش پیوسته دوم با محلول مصرف‌شده کارخانه

محل نمونه‌گیری	ماندگی فازی (ppm)
خروجی E1 (فاز آلی در فاز آبی)	۱۷۰
رافینیت (فاز آلی در فاز آبی)	۱۳٦
فاز آلی باردار (فاز آبی در فاز آلی)	۱۵۰
محلول الکترولیت (فاز آلی در فاز آبی)	۳٤

افزایش مقادیر ماندگی‌فازی در این آزمایش، ناشی از تشکیل کراد است که خود عامل انتقال بیش‌تر ناخالصی‌ها به مراحل بعدی است.

با توجّه به یکسان بودن همه شرایط دو آزمایش پیوسته به‌جز محلول الکترولیت مصرف‌شده آن که در آزمایش پیوسته اوّل بدون ناخالصی و فقط شامل آب مقطر و اسید بود، کراد تشکیل نشد و در مقابل الکترولیت مصرف‌شده در آزمایش دوم که از مدار لیچینگ مجتمع مس سرچشمه تهیه‌شده بود و حاوی ناخالصی‌هایی مثل آهن و منگنز بود باعث تشکیل کراد در مرحلهٔ تهی‌سازی شد. چون عامل تشکیل کراد در مرحلهٔ تهی‌سازی، وجود مواد اکسنده‌ای همچون کلر و منگنز است [23] و به دلیل مقدار ناچیز کلر در محلول الکترولیت مصرف‌شده مجتمع مس سرچشمه این نتیجه حاصل شد که یکی از عوامل اصلی در تشکیل کراد، تخریب فاز آلی توسط منگنز است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از آزمایش‌های ناپیوسته در این پژوهش، مشخص شد که انتقال منگنز از طریق تشکیل کمپلکس با فاز آلی بسیار ناچیز و به مقدار ۰/۰٦۵ میلی‌گرم بر لیتر است. در مقابل از آزمایش‌های پیوسته مشخص شد که انتقال منگنز به دو طریق ماندگی فاز آبی در فاز آلی و کراد به ترتیب برابر ۰/۲۸ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. بر این اساس بیش‌ترین میزان انتقال منگنز به محلول الکترولیت از طریق تشکیل کراد بود که مسبب تشکیل کراد نیز، خود منگنز اکسیدشده به ظرفیت ۷ بار مثبت بود؛ بنابراین برای کاهش انتقال منگنز به محلول الکترولیت باید از تشکیل کراد در مرحلهٔ استخراج حلالی جلوگیری کرد.

تشکر و قدردانی

تمامی آزمایش‌ها و تحقیقات انجام‌شده در این پژوهش، در مجتمع مس سرچشمه انجام‌شده که نویسندگان به این وسیله وظیفه می‌دانند قدردانی خود را اعلام کنند.

مراجع

1. G. Miller, "The problems of manganese and its effects on copper SX-EW operations", Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, (1995).
2. M. E. Schlesinger, K. C. Sole, M. J. King and W. G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Copper, Fifth Edition", London,(2011).

3. J. Petersen, "Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview", *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 206-212, (2016).
4. H. Kamran Haghighi, D. Moradkhani, B. Sedaghat, M. Rajaie Najafabadi and A. Behnamfard, "Production of copper cathode from oxidized copper ores by acidic leaching and two-step precipitation followed by electrowinning", *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp.111-117, (2013).
5. G. Miller, "Methods of Managing Manganese Effects on Copper Solvent Extraction Plant Operations", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 29, pp. 837-853, (2011).
6. D. Dreisinger, Technical Review – Copper Solvent Extraction in Hydrometallurgy. MTRL 557, (p2007).
7. A. Mirza, M. Burr, T. Ellis, D. Evans, D. Kakengela, L. Webb, J. Gagnon, F. Leclercq and A. Johnston, "Corrosion of lead anodes in base metals electrowinning", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy,* vol. 116, pp. 533-538, (2016).
8. M. Virnig, S. Olafson, G. Kordosky and G. Wolfe, "Crud formation, field studies and fundamental studies", Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Toronto, Canada, (2007).
9. K. Dudley, "Impurity Transfer in Copper Solvent Extraction Plants - Understanding and Managing the Problem", Girilambone Copper Company, (2000).
10. G. Miller, "Solvent Extraction Entrainment Control Needs and Strategies", Girilambone copper company, (2003).
11. G. Ritcey, "Crud in solvent extraction processing—a review of causes and treatment", *Hydrometallurgy*, vol. 5, pp. 97-107, (1980).
12. A. Soto, "The Impact of PLS Viscosity on Solvent Extraction", Cytec, Santiago, Chile, (2012).
13. K. Sole, "Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: process design and selected applications", Solvent extraction and liquid membranes: Fundamentals and applications in new materials, New York, (2008).

۱۴. کتابچه "راهنمای عملیات استخراج با حلال"، امور آموزش و منابع انسانی صنایع ملی مس ایران، کرمان، مرکز اسناد مجتمع مس سرچشمه، (۱۳۷۸).

15. P. Cole, T. Bednarski, L. Thomas, D. Muteba, G. Banza and M. Soderstrom, "Understanding aqueous-in-organic entrainment in copper solvent extraction", *The journal of the southern African institute of mining and metallurgy*, vol. 116, pp. 525-531, (2016).
16. V. Gerald and I. Jergensen, "Copper Leaching Solvent Extraction, and Electrowinning Technology", USA: The Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., (1999).
17. Henkel, "The Chemistry of Metals Recovery using LIX Reagents", BASF Mining Solutions.

۱۸. عبداللهی، م؛ شفائی، ض. "هیدرومتالورژی، جلد دوم" دانشگاه صنعتی شاهرود، ص ۷۴–۷۷، (۱۳۸۰).

19. G. Miller, D. Readett and P. Hutchinson, "Experience in operating the girilambone copper sx-ew plant in changing chemical environments", *Minerals Engineering*, vol. 10, pp. p467-481, (1997).

۲۰. عین علیان علی آبادی، ا. قاسمی، س. و اولیازاده، م. "تاثیریون پرمنگنات بر فرآیند استخراج با حلال مس," کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۳).

21. Q. Zheng , R. Ruan , J. Wen , Y. Song , Q. Dong , M. Wu and G. Yao, "Influences of solid particles on the formation of the third phase crud during solvent extraction", *Rare Metals*, vol.26, pp. 89-96, (2007).

22. T. Bednarski and M. Soderstrom, "Reagent Development: New ACORGA®Formulations with Enhanced Stability", Cytec Solutions For Hydrometallurgy and Mineral Processing, vol. 15, pp. p8-p12, (2010).

23. C. Cheng, C. Hughes, K. Barnard and K. Larcombe, "Manganese in copper solvent extraction and electrowinning", *Hydrometallurgy*, vol. 58, pp. 135-150, (2000).